

COMPOSITE SEMIPERMEABLE MEMBRANE AND ITS PRODUCTION**Publication number:** JP2000117076 (A)**Publication date:** 2000-04-25**Inventor(s):** ITO AKIHIKO; KONO SHUNJI**Applicant(s):** TORAY INDUSTRIES**Classification:****- international:** **B01D69/12; B01D71/56; B01D69/00; B01D71/00;** (IPC1-7): B01D71/56; B01D69/12**- European:****Application number:** JP19980295218 19981016**Priority number(s):** JP19980295218 19981016**Abstract of JP 2000117076 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high water permeability and high solute eliminating performance even at low operation pressure by specifying permeation flux density in the case that the sodium chloride aq. soln. having a specified concn. is made to permeate at a specified temp. and pressure in the composite semipermeable membrane constituted by forming the separation membrane containing a crosslinked polyamide on a porous supporting membrane. **SOLUTION:** The composite semipermeable membrane has high permeation flux density even under low pressure. Concretely, a value of the permeation flux density measured when the aq. soln. having a sodium chloride concn. of 1,500 ppm and pH 6.5 is made to permeate through the composite semipermeable membrane for 3 hrs at 25 deg.C and at a pressure of 0.74 MPa is set to be 1.0 m³/m².d at least.; And, when this aq. soln. is used as feed water, the value of elimination of sodium chloride is at least 99% preferably. As a method for obtaining the composite semipermeable membrane, the method in which a polyfunctional amine and polyfunctional acid halide are subjected to interfacial polycondensation on the porous supporting membrane in the presence of carboxylic acid and the separation membrane containing the crosslinked polyamide is formed on the porous supporting membrane is adopted.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-117076
(P2000-117076A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 D 71/56 69/12		B 0 1 D 71/56 69/12	4 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-295218	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成10年10月16日 (1998.10.16)	(72) 発明者	伊藤 明彦 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	河野 俊司 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合半透膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、特定の方法を用いることによって、低い操作圧力においても透水性と溶質排除性とがともに高い複合半透膜およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 多孔性支持膜上に架橋ポリアミドからなる分離膜を設けて複合半透膜を得るに際し、カルボン酸存在下にて、多官能アミン水溶液と多官能酸ハライドの有機溶媒溶液とを界面重縮合させて架橋ポリアミドを得、分離膜とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔性支持膜上に架橋ポリアミドを含む分離膜を形成してなる複合半透膜であって、25℃において、0.74MPaの圧力で1,500ppmの塩化ナトリウム水溶液を透過させたときの透過流束が少なくとも $1.0(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であることを特徴とする複合半透膜。

【請求項2】塩化ナトリウム排除率が少なくとも99%である、請求項1に記載の複合半透膜。

【請求項3】カルボン酸存在下において、1分子中に少なくとも2個の1級および/または2級アミノ基を有する多官能アミンと、1分子中に少なくとも2個の酸ハライド基を有する多官能酸ハライドとを多孔性支持膜上で界面重縮合させ、前記多孔性支持膜上に架橋ポリアミドを含む分離膜を形成することを特徴とする複合半透膜の製造方法。

【請求項4】沸点が240℃以下のカルボン酸を用いる、請求項3に記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項5】多官能酸ハライドとして多官能芳香族酸ハライドを用いる、請求項3または4に記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項6】多官能アミンとして多官能芳香族アミンを用いる、請求項3～5のいずれかに記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項7】請求項3～6のいずれかに記載の方法を用いて製造された複合半透膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、海水やかん水の淡水化、超純水の製造、上水の浄化、ボイラー用水の製造、排水や下水の再利用、自動車の下塗り塗装などに用いられる電着塗料の回収、果汁濃縮やワイン製造などに好適に使用できる、各種混合溶液を選択的に分離するための複合半透膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半透膜を用いた物質の分離は、その分離対象物質の大きさによって、一般に精密ろ過法(MF法)や限外ろ過法(UF法)や逆浸透法(RO法)などに分類されるが、さらに最近では、分離対象物質が上記UF法とRO法の間領域のものが注目されつつあり、ルースRO膜として上市されるに至っている。これらは膜素材としてだけでなく、それらを組み込んだモジュールとしての開発も進められ、その形態は多様化の一途をたどっている。

【0003】上記RO法やルースRO法に用いられる膜としては、従来から芳香族ポリアミド系半透膜が知られている。これは、その分子中にベンゼン環を含むことによって剛直性に富むとともに、芳香族多官能アミンと芳香族多官能酸ハライドとの界面重縮合により比較的容易に製造できるため普及が進んでいる。その製造方法とし

ては、たとえば、不織布などのポリエステル基材上にポリスルホン限外ろ過膜を多孔性支持膜として形成させ、その上に芳香族多官能性アミンの水溶液を塗布し、続いて、芳香族多官能酸ハライドを非極性溶媒に溶かした溶液を塗布することによって界面重縮合反応をさせ、芳香族ポリアミド系半透膜を形成する方法が知られている(特開平4-90835号公報)。

【0004】また、上記の界面重縮合反応においては、膜の透水性向上のために、エーテル類やケトン類やエステル類を添加する方法が報告されている(特開平6-47260号公報)。さらに、このような効果は、膜形態の変化によって発現していることがSEMやAFMなどによって確認されている(特開平9-85068号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記したような半透膜の透水性能は現状でも十分ではなく、さらなる低圧運転においても十分な透過水量を有する膜の開発が望まれており、電力および設備コストの低減が期待されている。また、半導体産業においては最近の半導体の高密度化に伴い、洗浄用として使われる超純水の要求基準も厳しくなっており、上記に加えて、より高い溶質排除性能が求められている。

【0006】本発明の目的は、従来に比してさらに低い運転圧力においても、高い透水性を備え、加えて高い溶質排除性能を有する複合半透膜およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明は、多孔性支持膜上に架橋ポリアミドを含む分離膜を形成してなる複合半透膜であって、25℃において、0.74MPaの圧力で1,500ppmの塩化ナトリウム水溶液を透過させたときの透過流束が少なくとも $1.0(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d})$ である複合半透膜を特徴とするものである。

【0008】ここで、塩化ナトリウム排除率が少なくとも99%であることも好ましい。

【0009】また、カルボン酸存在下において、1分子中に少なくとも2個の1級および/または2級アミノ基を有する多官能アミンと、1分子中に少なくとも2個の酸ハライド基を有する多官能酸ハライドとを多孔性支持膜上で界面重縮合させ、前記多孔性支持膜上に架橋ポリアミドを含む分離膜を形成する複合半透膜の製造方法も好ましい。

【0010】ここで、カルボン酸の沸点が240℃以下であることも好ましく、多官能酸ハライドが多官能芳香族酸ハライドであることも好ましく、さらに多官能アミンが多官能芳香族アミンであることも好ましい。

【0011】また、本発明の製造方法を用いて製造された複合半透膜も好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係る複合半透膜は、低圧力下においても高い透過流束を有することに特徴がある。具体的には、圧力0.74MPaにて、塩化ナトリウム濃度が1,500ppm、温度が25℃、pHが6.5の水溶液を複合半透膜に3時間透過したときに計測した透過流束の値が少なくとも $1.0\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ であることを特徴とする。上記の条件のもとで、透過流束*

塩化ナトリウム排除率(%) =

*の値が少なくとも $1.0\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ であれば、より低い圧力においても十分な透水量を得ることができ、造水を効率的に行うことができる。

【0013】また、上記の水溶液を供給水として、次式により算出される塩化ナトリウム排除率の値が少なくとも99%であると好ましい。

【0014】

【数1】

供給水中の塩化ナトリウム濃度 - 透過水中の塩化ナトリウム濃度

× 100

供給水中の塩化ナトリウム濃度

上式で算出された塩化ナトリウム排除率が少なくとも99%であると、透過水に対する、より高い要求基準にも十分に対応することができる。

【0015】なお、塩化ナトリウム濃度は通常の電導度測定により求めればよい。

【0016】上記のような複合半透膜を得る方法として、カルボン酸存在下において、1分子中に少なくとも2個の1級および/または2級アミノ基を有する多官能アミンと、1分子中に少なくとも2個の酸ハライド基を有する多官能酸ハライドとを多孔性支持膜上で界面重縮合させ、前記多孔性支持膜上に架橋ポリアミドを含む分離膜を形成する方法を挙げることができる。

【0017】上記の多官能アミンとしては、1分子中に少なくとも2個の1級または/および2級アミノ基を有するアミン化合物の群から選ばれる少なくとも1種を含むもので、たとえば、2つのアミノ基がオルト、メタ、パラのいずれかの位置関係でベンゼンに結合したフェニレンジアミンや1,3,5-トリアミノベンゼンや1,2,4-トリアミノベンゼンや3,5-ジアミノ安息香酸やキシリレンジアミンなどの芳香族多官能アミン、エチレンジアミンやプロピレンジアミンなどの脂肪族多官能アミン、1,2-ジアミノシクロヘキサンや1,4-ジアミノシクロヘキサンやピペラジンや4-アミノメチルピペラジンなどの脂環式多官能アミンを挙げることができる。これらのアミンは単独で用いてもよく、たとえば1,3-フェニレンジアミンと1,3,5-トリアミノベンゼンの混合物を用いてもよい。

【0018】上記した多官能アミンは水溶液として用いるとよい。この場合、水溶液には触媒や界面活性剤や層間移動触媒などの添加剤を加えることができる。

【0019】触媒を加える場合は、たとえば、ε-カプロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドン、2-ピロリドン、2-ピペリドン、テトラメチルウレア、ビス(ペンタメチレン)ウレア、1,1'-カルボニルジピロリジン、N,N'-ジメチルプロピレンウレア、ジメチルスルホキシド、ヘキサメ

チルホスホアミド、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジエチルホルムアミド、N,N'-ジブチルホルムアミドのようなアミド化合物を挙げることができる。これらの触媒は、酸ハライドを含む溶液に加えることもできる。

【0020】また、界面活性剤を加える場合は、たとえば、ドデシル硫酸ナトリウム(DSS)やドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを挙げることができる。界面活性剤は、多孔性支持膜表面の濡れ性を向上させ、多官能アミン水溶液と酸ハライドを含む溶液との間の界面張力を減少させる効果がある。

【0021】さらに、相間移動触媒を加える場合は、たとえば、n-ヘプチルトリエチルアンモニウムクロライドやトリオクチルメチルアンモニウムクロライドやベンジルトリエチルアンモニウムクロライド(Makoszaの触媒)やヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライドのような4級のアンモニウム塩やホスホニウム塩を挙げることができる。相間移動触媒は、水相である多官能アミン水溶液と有機相である酸ハライドを含む溶液との間の反応性を促進する作用をもつ。

【0022】上記において、アミン水溶液中の上記多官能アミンの濃度は0.1~20重量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.5~10重量%の範囲である。アミン濃度が0.1重量%を下回ると界面重縮合の反応速度が遅くなりがちであり、20重量%を超えると、分離膜の膜厚が大きくなり透水性が低下する傾向がみられる。

【0023】また、上記のアミン水溶液に添加する添加剤の濃度は0.1~20重量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.5~10重量%の範囲である。添加剤の濃度が0.1重量%を下回ると、その効果が発揮されにくい傾向にあり、20重量%を超えると、本来の界面重縮合が阻害されやすくなる。

【0024】一方、上記の多官能酸ハライドとしては、1分子中に少なくとも2個の酸ハライド基を有する酸ハライド化合物の群から選ばれる少なくとも1種を含むも

ので、たとえば、3官能酸ハライドとしてはトリメシン酸クロライドや1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸トリクロライドや1, 2, 4-シクロブタントリカルボン酸トリクロライドを挙げることができる。また、2官能酸ハライドとしてはビフェニルジカルボン酸ジクロライドやビフェニレンジカルボン酸ジクロライドやアゾベンゼンジカルボン酸ジクロライドやテレフタル酸クロライドやイソフタル酸クロライドやナフタレンジカルボン酸クロライドなどの芳香族2官能酸ハライド、アジポイルクロライドやセバコイルクロライドなどの脂肪族2官能酸ハライド、シクロペンタンジカルボン酸ジクロライドやシクロヘキサンジカルボン酸ジクロライドやテトラヒドロフランジカルボン酸ジクロライドなどの脂環式2官能酸ハライドを挙げることができる。これらの酸ハライドは単独で用いてもよく、混合物で用いてもよい。

【0025】上記の多官能酸ハライドは、水と非混和性であり、かつ多官能酸ハライドを溶解し、また多官能酸ハライドと有為な速度では反応せず、多孔性支持膜を溶解するなどして破壊しない溶媒の溶液として用いるとよい。さらに、界面重縮合あるいは界面反応において薄膜を形成しうるものであれば好ましい。このような溶媒としては、炭化水素やトリクロロトリフルオロエタンなどの非極性溶媒を挙げることができるが、オゾン層保護の観点や、入手のしやすさや、取り扱いの容易さを考慮すると、炭化水素が好ましい。さらに、常温および常圧で揮発しにくいものであることや、安全性を考慮すると、たとえば、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、*n*-トリデカンのような直鎖状炭化水素や、2-メチルヘプタン、2, 3-ジメチルヘプタンなどの分岐鎖状炭化水素や、それらの混合物が好ましい。

【0026】上記溶媒溶液における多官能酸ハライドの濃度は、0.01~5.0重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.02~2.0重量%の範囲である。多官能酸ハライド濃度が0.01重量%を下回ると界面重縮合の反応速度が遅くなりがちであり、5.0重量%を超えると、分離膜の膜厚が大きくなり透水性が低下する傾向がみられる。

【0027】本発明では、界面重縮合をカルボン酸存在下において行う必要がある。カルボン酸を存在させることにより、より低い操作圧力において高い透水性と高い溶質排除性能とを達成しうる複合半透膜を得ることができる。これは、たとえば、上記した多官能酸ハライドの溶媒溶液にカルボン酸を含ませることで行うことができる。

【0028】本発明で用いられるカルボン酸は、たとえば、脂肪族カルボン酸や芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸とは、分子構造が直鎖または分岐鎖である脂肪族炭化水素基からなる化合物で、その炭化水素基は

飽和であっても不飽和であってもよい。直鎖飽和脂肪族カルボン酸としてはカブロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸などを挙げることができる。また、分岐鎖飽和脂肪族カルボン酸としてはイソ酪酸、イソペンタン酸、2-エチルヘプタン酸、3-メチルノナン酸などを挙げることができる。また、不飽和脂肪族カルボン酸としてはメタクリル酸、*trans*-3-ヘキセン酸、*cis*-2-オクテン酸、*trans*-4-ノネン酸などを挙げることができる。芳香族カルボン酸とは、芳香環がカルボン酸基で直接置換された化合物である。芳香族カルボン酸としては安息香酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ナフタレンカルボン酸、4-ナフタレンカルボン酸、2, 4-ナフタレンジカルボン酸などを挙げることができる。これらのカルボン酸は単独で添加してもよく、混合物として添加してもよい。これらカルボン酸の大気圧での沸点は、240℃以下が好ましい。沸点が240℃を超えると、製膜工程においてカルボン酸の蒸発が十分に行われず、膜に残って膜の親水性を低下させたり、多孔性支持膜の孔を塞いだりして、高透過水性が発現しない傾向がある。

【0029】多官能酸ハライドを含有する、水と非混和性の有機溶媒溶液に添加するカルボン酸の濃度は、添加するカルボン酸によって最適濃度を決定するのが好ましい。カルボン酸の濃度が低すぎると、透水性が発現しにくくなる。また、カルボン酸の濃度が高くなりすぎると、透水性が低下する傾向にある。有機溶媒溶液に添加する上記カルボン酸の量は0.03~30重量%にあることが好ましく、さらに好ましくは0.1~10重量%の範囲である。多官能酸ハロゲン化物に対しては0.5~500当量の範囲が好ましく、さらに好ましくは1.5~150当量の範囲である。

【0030】界面重縮合を行う方法は、たとえば、上記アミン水溶液を多孔性支持膜上に塗布した後、上記多官能酸ハライドの有機溶媒溶液を接触させる方法を挙げることができる。

【0031】多孔性支持膜へのアミン水溶液の塗布は、アミン水溶液が多孔性支持膜上に均一にかつ連続的に塗設されればよい。たとえば、水溶液を多孔性支持膜にコーティングする方法や、多孔性支持膜を水溶液に浸漬する方法を挙げることができる。水溶液塗布後は、膜上に水滴が残らないように十分に液切りする。水滴が残ると、膜形成後に水滴残存部分が膜欠点となって膜性能の低下を招く傾向がある。アミン水溶液への接触時間は1~10分間の範囲が好ましく、さらに好ましくは1~3分間の範囲である。接触時間が1分間を下回ると、十分な量のアミンが膜上に残存せず、10分間を超えると過剰量のアミンが支持膜に担持される傾向にある。

【0032】アミン水溶液の液切りの方法は、たとえば、アミン水溶液接触後の多孔性支持膜を垂直方向に縦

持して過剰の水溶液を自然流下させる方法や、さらにそのあとでエアノズルから窒素などの気体を吹き付け、強制的に液切りする方法を挙げることができる。

【0033】こうして得られたアミン水溶液塗布後の膜に、多官能酸ハライドと上記したカルボン酸を含む非極性溶媒を接触させて、界面重縮合反応により架橋ポリアミドからなる分離膜を形成させる。

【0034】多官能酸ハライドを溶解した非極性溶媒の接触時間は、多官能アミンが多官能酸ハライドと反応し、多孔性支持膜上に薄膜を形成しうるに十分な接触時間があればよい。通常は10秒～10分の範囲でよい。このようにして界面重縮合によって架橋ポリアミドからなる分離膜を多孔性支持膜上に設ける。

【0035】酸ハライド溶液を塗布して分離膜を多孔性支持膜上に設けたあとは、溶媒を液切りするとよい。液切りの方法は、膜を垂直方向に維持して過剰の非極性溶媒を自然流下して除去する方法を挙げることができる。垂直方向に維持する時間は適宜きめれば良いが、通常は1～5分の範囲である。

【0036】液切りした後は乾燥を行う。乾燥の方法は、たとえば、熱風を吹き付ける方法を用いることができる。この場合、膜面での風速は2～20m/秒の範囲にあることが好ましく、特に好ましくは3～10m/秒の範囲であり、温度は10～80℃の範囲、特に好ましくは20～40℃の範囲にある気体を膜に吹き付けるとよい。気体の風速が20m/秒を上回ったり、温度が80℃を超えたりすると、水分の過度な蒸発によって多孔性支持膜が収縮し、透水性の低い膜ができる傾向がある。

【0037】本発明で用いる多孔性支持膜は、海水淡水化などにおいて運転される圧力に耐えられる耐圧性を有することが好ましい。この多孔性支持膜は、実質的に分離性能を有さず、均一で微細な孔あるいは片面からもう一方の面まで徐々に大きくなる非対称性の微細な孔を有し、表面に開孔している微細孔の大きさが100nm以下であるような構造の支持膜が好ましい。上記の多孔性支持膜は、たとえば、ポリスルホンや、ポリエーテルスルホンや、ポリフェニレンスルフィドスルホンや、ポリフェニレンスルホンや、ポリイミドや、ポリフッ化ビニリデンなどのホモポリマあるいはそれらをブレンドしたものをを用いて構成することができる。中でも、化学的、機械的、熱的に安定であるポリスルホンやポリエーテルスルホンが好ましく用いられる。

【0038】製法としては、たとえば、ポリスルホンのジメチルホルムアミド(DMF)溶液を、密に織ったポリエステル織布または不織布の上に一定の厚さで塗布した後、それをドデシル硫酸ソーダ0.5重量%およびDMF2重量%を含む水溶液中で湿式凝固させることによって、表面の大部分が直径数10nm以下の微細孔をもつ多孔性支持膜を得ることができる。

【0039】上記の多孔性支持膜の厚さは、25～100μmの範囲にあることが好ましく、より好ましくは40～75μmの範囲である。

【0040】また上記のポリエステル織布や不織布の厚さは、50～300μmの範囲にあることが好ましく、より好ましくは75～200μmの範囲である。

【0041】このようにして得られた複合半透膜は、それだけでも十分良好な分離性能を有するが、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液に接触させて、残存する酸ハライドを加水分解する工程や、熱処理する工程や、塩素含有水溶液に浸漬する工程などを加えると、膜の溶質排除性能や透水性能の向上を達成することができ好ましい。上記の熱処理する工程にあっては、通常その温度範囲は50～150℃でよく、その時間は1～10分間の範囲でよい。温度が50℃を下回ったり、乾燥時間が1分を下回ったりすると乾燥が不十分となりやすい。また、温度が150℃を超えたり、乾燥時間が10分間を上回ると膜の変形が生じたりする傾向がある。

【0042】

【実施例】以下、実施例および比較例においては、基材として不織布(ポリエステル製抄紙不織布基材)を用い、多孔性支持膜としては、ポリスルホン系ポリマ(たとえばユニオン・カーバイド(株)製Udel P-3500)を用いて形成した厚さ50μmの限外ろ過膜を用いた。

【0043】(実施例1) 1, 3-フェニレンジアミンを1.5重量%、触媒としてN-メチルピロリドン(表1においてNMPと略記)を1.5重量%含む水溶液をポリスルホン膜に2分間接触させた後、膜面に水滴が残らないように液切りを行った。こうして得られた1, 3-フェニレンジアミンで被覆された膜に、トリメシン酸クロライド(表1においてTMCと略記)0.06重量%、カルボン酸としてプロピオン酸(表1においてPrAと略記)0.3重量%を含むデカン溶液を1分間接触させた。その後、液切りを1分間行って、送風器を使い20℃の気体を吹き付けて乾燥させた。次に該被覆膜を、Na₂CO₃を1重量%、DSSを0.3重量%含む水溶液に2分間浸漬して反応を停止させた。こうして得られた複合逆浸透膜を90℃、2分間熱水洗浄し、その後、500ppm、pH7の塩素濃度の水溶液に2分間浸漬した後、0.1重量%の亜硫酸水素ナトリウム(SBS)水溶液に保存した。評価結果を表1に示す。

【0044】(実施例2) 実施例1において、カルボン酸をプロピオン酸から酪酸(表1においてBAと略記)に変える以外は実施例1と同様にして複合半透膜を得た。評価結果を表1に示す。

【0045】(実施例3) 実施例1において、カルボン酸をプロピオン酸からイソ酪酸(表1においてisoBAと略記)に変える以外は実施例1と同様にして複合半透膜を得た。評価結果を表1に示す。

【0046】(実施例4) 実施例1において、カルボン酸をプロピオン酸から吉草酸(表1においてPAと略記)に変える以外は実施例1と同様にして複合半透膜を得た。評価結果を表1に示す。

【0047】(実施例5) 実施例1において、カルボン酸をプロピオン酸からイソ吉草酸(表1においてisoPAと略記)に変える以外は実施例1と同様にして複合半透膜を得た。評価結果を表1に示す。

【0048】(実施例6) 実施例3において、触媒をN-メチルピロリドンからε-カプロラクタム(表1においてε-CLと略記)に変える以外は実施例3と同様にして複合半透膜を得た。評価結果を表1に示す。

【0049】(実施例7) 実施例6において、カルボン酸の濃度を0.3重量%から0.03重量%に変える以外は実施例6と同様にして複合半透膜を得た。評価結果を表1に示す。

【0050】(実施例8) 実施例6において、カルボン酸の濃度を0.3重量%から0.1重量%に変える以外*

*は実施例6と同様にして複合半透膜を得た。評価結果を表1に示す。

【0051】(実施例9) 実施例6において、カルボン酸の濃度を0.3重量%から0.6重量%に変える以外は実施例6と同様にして複合半透膜を得た。評価結果を表1に示す。

【0052】(実施例10) 実施例5において、触媒をN-メチルピロリドンからε-カプロラクタムに変える以外は実施例5と同様にして複合半透膜を得た。評価結果を表1に示す。

【0053】

【比較例】(比較例) 実施例1において、カルボン酸を添加しないこと以外は実施例1と同様にして複合半透膜を得た。評価結果を表1に示す。

【0054】また、 $1.13\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ の透過流束を得るためには、0.98MPaの高圧を必要とした。

【0055】

【表1】

	触媒 (wt%)	カルボン酸 (wt%)	塩化ナトリウム排除率 (%)	透過流束 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)	圧力 (MPa)
実施例1	1.5 (NMP)	0.3 (PrA)	99.6	1.14	0.74
実施例2	1.5 (NMP)	0.3 (BA)	99.6	1.08	0.74
実施例3	1.5 (NMP)	0.3 (isoBA)	99.6	1.07	0.74
実施例4	1.5 (NMP)	0.3 (PA)	99.5	1.02	0.74
実施例5	1.5 (NMP)	0.3 (isoPA)	99.6	1.02	0.74
実施例6	1.5 (ε-CL)	0.3 (isoBA)	99.5	1.33	0.74
実施例7	1.5 (ε-CL)	0.03 (isoBA)	99.5	1.08	0.74
実施例8	1.5 (ε-CL)	0.1 (isoBA)	99.5	1.15	0.74
実施例9	1.5 (ε-CL)	0.6 (isoBA)	98.8	1.06	0.74
実施例10	1.5 (ε-CL)	0.3 (isoPA)	99.3	1.20	0.74
比較例	1.5 (NMP)	無し	99.6	0.81	0.74
			99.7	1.13	0.98

表1から分かるように、カルボン酸を添加した実施例1～10においては、添加しない比較例と比べて、0.74MPaという低い圧力において透過流束が向上している。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、分離膜であるポリアミド系分離膜を形成するにあたり、カルボン酸存在下において、多官能アミンと多官能酸ハライドとの界面重縮合を行うので、より低い操作圧力において高い透水性と高

い溶質排除性能を両立した複合半透膜を得ることができる。

【0057】ここで、上記カルボン酸の沸点が240℃以下であると、より透水性を向上することができる。

【0058】また、上記多官能アミンが芳香族多官能アミンであると、さらに透水性を向上することができる。

【0059】さらに、上記多官能酸ハライドが芳香族多官能酸ハライドである場合にも、より透水性を向上することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA03 GA04 KE03R KE07R
KE12R KE14R MA07 MA10
MA22 MC56X MC62 MC63
NA41 NA46 NA49 NA50 NA54
NA63 NA64 PB03 PB06 PB08
PC02 PC12 PC17 PC21 PC31